

Биоорганические компоненты и соединения нефтяного ряда в донных отложениях озер Тус и Черное (Хакасия)

И. В. РУССКИХ¹, Е. Б. СТРЕЛЬНИКОВА¹, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА^{1,2}, Е. А. ЕЛЬЧАНИНОВА^{1,2}

¹ *Институт химии нефти СО РАН
634055, Томск, просп. Академический, 4
E-mail: rus@ipc.tsc.ru*

² *Томский политехнический университет
634050, Томск, просп. Ленина, 30*

Статья поступила 11.02.2016

Принята к печати 19.09.2016

АННОТАЦИЯ

Методом хромато-масс-спектрометрии изучено распределение биоорганических компонентов, а также соединений антропогенного и смешанного происхождения в осадках пресного оз. Черное и соленого оз. Тус (Республика Хакасия). Оценен вклад основных источников органического вещества в состав донных отложений. Установлено, что формирование состава донных осадков происходит главным образом за счет соединений биогенного и смешанного происхождения. Выявлены участки с повышенным содержанием загрязняющих компонентов: нефтяных и пирогенных углеводородов, а также изоалкилбензолов – вероятных продуктов деградации поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: донные отложения озер, углеводороды, стероиды, терпеноиды, ациклические кислородсодержащие соединения, нефть.

Донные отложения (ДО) являются важнейшей составляющей водных объектов, в значительной степени определяющей их состояние, поскольку именно в них происходит аккумуляция большей части органических и неорганических, в том числе, наиболее опасных и токсичных загрязняющих веществ [Гладышев, 2012; Двуреченская, 2012; Журавель, 2015].

Природный химический состав ДО загрязненных водных объектов представлен сложной смесью органических соединений, продуцированных водными и наземными организмами [Muri, Wakeham, 2006; Nigge-

mann, Schubert, 2006; Pearson et al., 2007; Wakeham et al., 2007]. Концентрации этих веществ могут существенно различаться в зависимости от биологической продуктивности и гидрологической ситуации водного объекта.

В условиях антропогенной нагрузки происходит загрязнение водных объектов нефтяными углеводородами и другими органическими соединениями, которое, как правило, приводит к негативным последствиям для окружающей природной среды. При этом некоторые структуры соединений характерны как для современных отложений, так и для нефтей. Поэтому оценка загрязненности дон-

ных отложений конкретного водного объекта в присутствии компонентов биогенного органического вещества требует детального анализа индивидуального состава органического вещества (ОВ).

Цель данной работы – изучение распределения органических соединений антропогенного и биогенного происхождения в поверхностном слое и по вертикальному профилю донных отложений, отобранных из двух озер Хакасии, имеющих средообразующее и рекреационное значение.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Отбор проб ДО проводили в 2013–2014 гг. в Ширинском р-не Хакасии с использованием пробоотборочного бура ТБГ-1. Пробы донных илов гиперсоленого оз. Тус отбирали с глубины 0–100 см на северо-восточном участке. ДО пресного оз. Черное отбирали с глубины 0–17 см в двух точках – на севере, вблизи одноименного поселка (СУ), и в пределах залива, расположенного на восточной оконечности озера (ВУ), удаленного от объектов возможного техногенного воздействия. Пробы донных отложений до анализа в лаборатории хранились в полиэтиленовых пакетах в холодном месте не более двух суток.

Озеро Черное слабопроточное, расположено в водораздельной зоне рек Белый и Черный Июс. Оно несколько вытянуто в меридиональном направлении при длине около 7 и ширине – до 5 км. Площадь водной поверхности достигает 27 км² при глубине до 5 м. Вмещающие коренные породы представлены туфопесчаниками и известняками каменноугольного возраста. Донные отложения сложены серым илом, обладающим лечебными свойствами, который покрывает до 80 % площади дна и имеет запах сероводорода. В составе донных отложений обнаружены гидрокарбонаты, сульфаты и йод. Минерализация вод не превышает 1 г/дм³ при преобладании гидрокарбонатов и щелочей [Природные воды..., 2003].

Тус – горько-соленое озеро, расположенное среди холмистой безлесной степи северной части Хакасии. Площадь озера равна 2,65 км², максимальная глубина достигает 2,05 м. В геологическом отношении котлови-

на оз. Тус полностью находится в поле развития красноцветных терригенных отложений ойдановской свиты верхнего девона [Природные воды..., 2003]. Степень минерализации вод колеблется от 120 до 187 г/дм³, а в придонной части может достигать 248 г/дм³. Вода и донные иловые отложения оз. Тус используются в лечебных целях. По составу озерная вода сульфатно-хлоридная, магниевонатриевая, щелочная. В ней живет рачок “Артемия”, жизнедеятельность и отмирание которого способствует образованию иловой сульфидной грязи и ее органической составляющей, формированию антибиотических свойств илов. Донные отложения оз. Тус отнесены к типу высокоминерализованных иловых сульфидных лечебных грязей.

Органические компоненты (битумоид) экстрагировали из высушенных озерных осадков (50 г) раствором метанола (7 %) в хлороформе при 60 °С (объем экстрагента 250 см³). После экстракции растворитель отгоняли до объема, необходимого для съёмки на хроматографе (5 мл). Внутренний стандарт – дейтероаценафтен – в объеме 10 мкл вносили в экстракт. Компонентный состав органических соединений исследовали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы “Thermo Scientific” (Германия), представленного центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы “Agilent” с внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной 0,25 мм, длиной 30 м и неподвижной фазой DB-5MS; газ-носитель – гелий. Хроматографирование проводили без расщепления газового потока. Исследуемые пробы ступенчато нагревались в токе гелия по температурной программе: на первой ступени при изотерме $T = 80$ °С (2 мин), далее со скоростью 4 °С/мин до 300 °С с последующей 30-минутной выдержкой при этой температуре. Масс-спектрометр: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры и интерфейса – 270 °С.

Хроматограммы органических компонентов получены по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам

(SIM). Идентификацию соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации. Содержание компонентов определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероаценафтена $C_{12}D_{10}$) по формуле:

$$C_i = (S_i \cdot M_{st}) / (S_{st} \cdot m_i),$$

где C_i – содержание искомого компонента, мкг/г; M_{st} – масса стандарта, мкг; S_i и S_{st} – площади хроматографических пиков искомого компонента и стандарта; m_i – масса сухого осадка, г.

На основании данных о составе *n*-алканов рассчитывали коэффициент нечетности CPI-2 (Carbon Preference Index): $CPI-2 = 2 \cdot (C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) / ((C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}))$ [Немировская и др., 2006].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В донных отложениях озер Тус и Черное идентифицированы ациклические, алициклические и ароматические углеводороды (УВ), алифатические кислоты нормального строения и их эфиры, ациклические и алициклические кетоны, ациклические, алициклические и ароматические спирты, трифенилфосфаты, фураны и тиофены (см. таблицу). Общее содержание органических соединений в поверхностном слое осадков озер Тус и Черное выше, чем в осадках нижних горизонтов, отобранных в оз. Тус. Осадки СУ оз. Черное характеризуются максимальным количеством этих соединений.

Соединения, продуцированные непосредственно биологическими системами, отсутствующие в нефтях и слагающие сингенетичный органический фон осадков, представлены обычно кислородсодержащими и частично ненасыщенными стероидными и терпеноидными структурами, а также трифенилфосфатами и токоферолами [Stefanova, Disnar, 2000; Peters et al., 2005]. К сингенетичным органическим соединениям относят-

ся также алканоны, жирные кислоты и их эфиры, фиксируемые в высоких концентрациях в современных осадках и отсутствующие или находящиеся в нефтяных системах в следовых количествах [Cranwell, 1982; Cranwell et al., 1987; Стрельникова и др., 2014].

В исследованных ДО среди жирных кислот резко преобладает пальмитиновая, а ее метиловые и этиловые эфиры доминируют в составе эфиров осадков обоих озер (рис. 1 б, в; 2 б, в). В оз. Тус в верхних 17 см осадков в близких с пальмитиновой кислотой и ее метиловым эфиром количествах присутствуют также стеариновая кислота и ее эфир. В поверхностных образцах оз. Тус и двух участках оз. Черное обнаружены также метиловые эфиры высокомолекулярных кислот C_{22} – C_{28} . Цетиловые эфиры жирных кислот отсутствуют в осадках оз. Тус, в отложениях оз. Черное они представлены гомологами C_{28} , C_{30} и C_{32} с преобладанием C_{28} .

Алканоны представлены преимущественно *n*-алкан-2-онами, а также изоалканонами, но содержание последних существенно ниже. Состав *n*-алкан-2-онов в осадках двух исследованных озер идентичен – преобладают гомологи C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{27} и C_{29} (см. рис. 1 г; 2 г).

Незамещенный трифенилфосфат преобладает над его метил- и диметилзамещенными производными во всех исследованных образцах осадков.

В составе токоферолов в донных отложениях оз. Черное идентифицированы δ -, γ -, β -, α -формы и ацетат α -токоферола, преобладающий в осадках восточного участка. На севере озера доминирует α -токоферол. Содержание токоферолов в осадках оз. Тус, представленных α -токоферолом и его ацетатом, невелико. В работе [Серебренникова и др., 2015], где исследован состав органических соединений в осадках других озер Западной Сибири, распределение токоферолов имеет подобный характер: в пресных озерах обнаружены δ -, γ -, β -, α -формы и ацетат α -токоферола, в соленых – только α -токоферол и его ацетат.

Дитерпеноиды в составе осадков оз. Тус, как и другого исследованного соленого озера Западной Сибири – Мормышанского [Серебренникова и др., 2015], практически отсутствуют, обнаружены только следовые ко-

Содержание отдельных групп органических соединений в осадках озер

Соединение	Глубина залегания донных осадков, см							
	Черное (ВУ)	Черное (СУ)	Тус					
	0-17	0-17	0-17	17-33	33-50	50-67	67-83	83-100
Содержание органических соединений, мкг/г сухого осадка								
Биоорганические соединения								
Жирные кислоты	1,082	2,716	0,114	0,036	0,028	0,015	0,017	0,050
Эфиры жирных кислот	0,204	0,333	0,093	0,031	0,036	0,025	0,024	0,038
Алканоны	0,122	0,270	0,019	0,008	0,018	0,015	0,014	0,016
Дитерпеноиды	0,007	0,096	Следы*	Следы*	Следы*	Следы*	Следы*	Следы*
Тритерпеноиды	0,078	0,151	0,115	0,010	0,017	0,037	0,016	0,015
Стероиды	0,085	0,286	0,042	0,013	0,012	0,014	0,007	0,011
Токоферолы	0,046	0,122	0,008	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002
Трифенилфосфаты	0,050	0,051	0,02	0,011	0,005	0,004	0,006	0,005
Сумма	1,67	4,03	0,41	0,11	0,12	0,11	0,09	0,14
Соединения, характерные для нефтяных систем								
Циклогексаны	0	0	0,026	0	0	0	0	0
Хейлантаны	0,002	0,006	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,016
Гопаны	Следы	0,030	0,005	0,002	0,001	0,001	0,001	0,028
Стераны	0	0,042	0,006	0,001	0	Следы**	Следы**	0,012
Сумма	0,002	0,078	0,038	0,004	0,003	0,003	0,002	0,056
Соединения смешанного происхождения								
Алканы	0,930	5,306	1,505	0,258	0,239	0,157	0,188	0,300
Би- и триарены	0,059	0,521	0,036	0,030	0,074	0,050	0,050	0,059
Фураны	0,002	0,030	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
Тиофены	0,002	0,010	0	0	0	0	0	0
Сумма	0,99	5,87	1,54	0,29	0,32	0,21	0,24	0,36
Пирогенные соединения и ПАВ								
Тetra- и пентаарены	0,001	0,079	0,005	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002
Изоалкилбензолы	0,070	0,090	0,042	0,022	0,054	0,047	0,045	0,053
Сумма	0,07	0,17	0,05	0,02	0,06	0,05	0,05	0,06
Сумма идентифицированных соединений	2,740	10,139	2,041	0,427	0,492	0,371	0,374	0,609
СРІ-2	2,06	1,95	1,23	2,19	1,56	1,71	1,82	1,44

*0,0001-0,0002 мкг/г; **0,00003-0,0003 мкг/г.

личества метилового эфира дегидроабиединовой кислоты (метилдегидроабиедтата). В оз. Черное дитерпеноиды представлены симонеллитом, ретенем и метилдегидроабиедтатом, а в осадках на севере озера дополнительно присутствует абиедта-8,11,13-триен. На севере доминирует ретен, а на востоке – метилдегидроабиедтат.

Тритерпеноиды в ДО оз. Черное представлены лупеноном и производными пергидропицена с преобладанием урсенов. В осадках северного участка, кроме того, присутствуют гопены.

Тритерпеноиды ДО оз. Тус также включают структуры ряда пергидропицена и лупена, в интервале 33–83 см, кроме них в

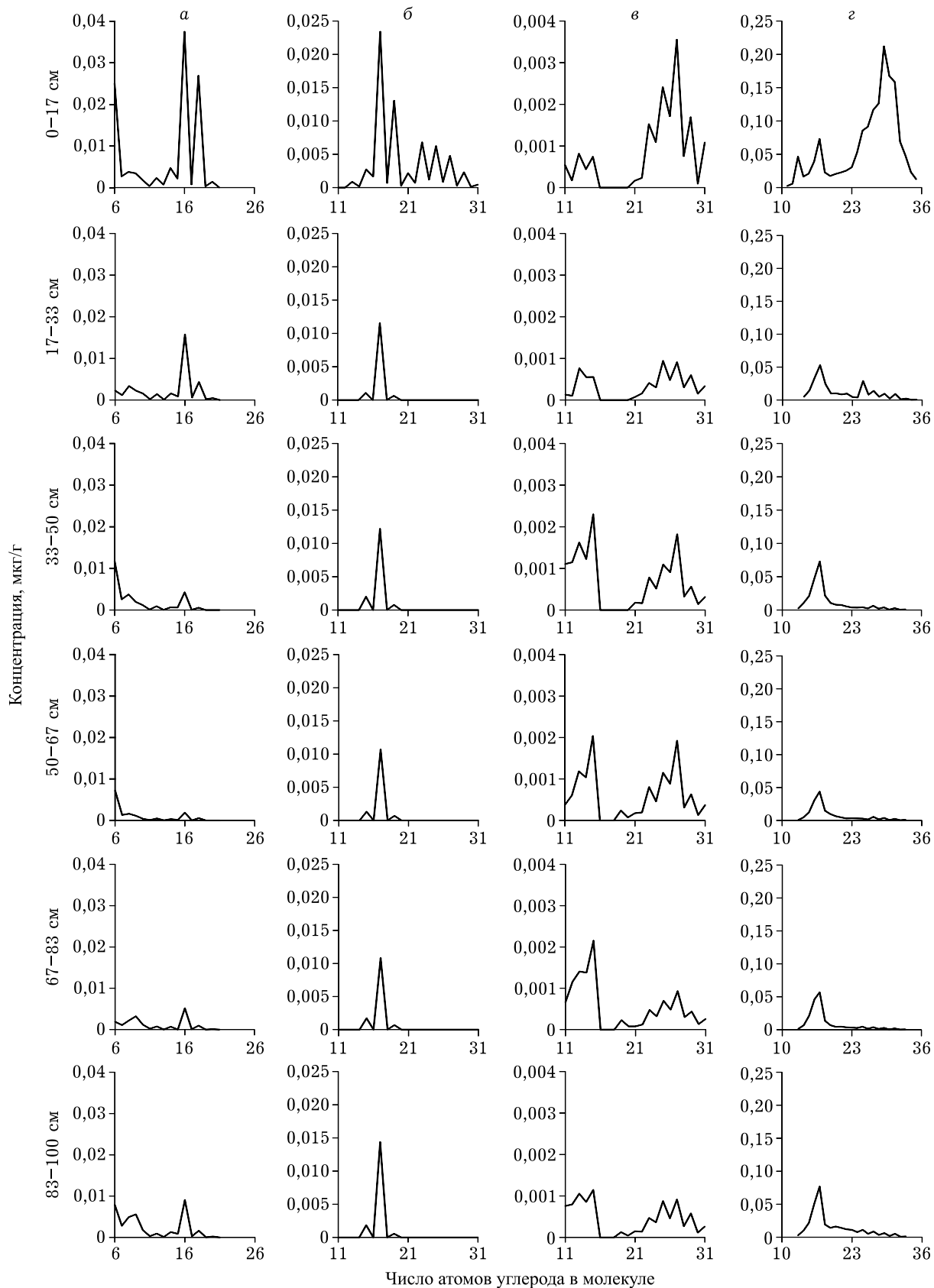


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение жирных кислот (а) и их метиловых эфиров (б), *n*-алкан-2-онов (в), *n*-алканов (г) в ДО оз. Тус по вертикальному профилю

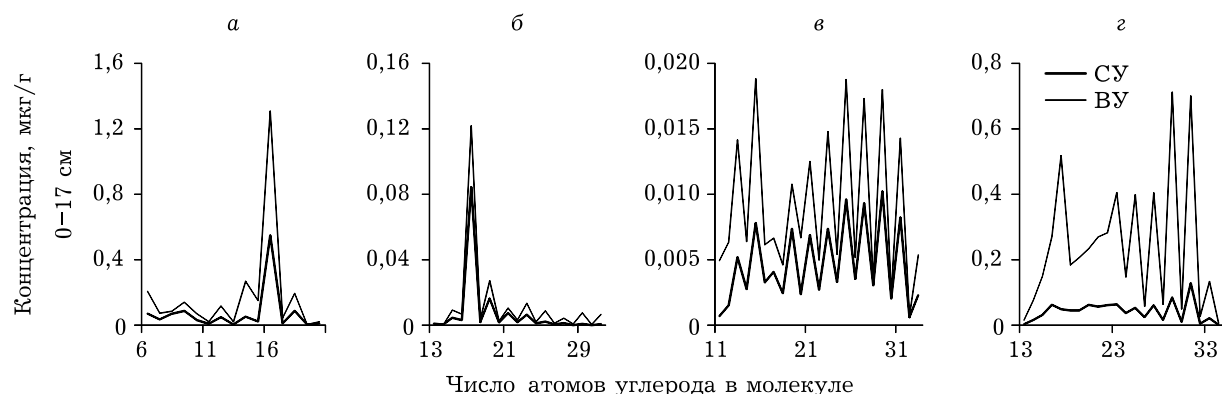


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение жирных кислот (а) и их метиловых эфиров (б), *n*-алкан-2-онов (в), *n*-алканов (г) в ДО оз. Черное

невысокой концентрации присутствует гопанон. По всему разрезу преобладают производные пергидропицена. D-фриедеолеан-14-ен зафиксирован в верхних 33 см разреза, его производные с карбонильной, спиртовой и ацетатной группами – практически по всему разрезу, за исключением интервала 17–33 см. Во всех исследованных осадках присутствуют α - и β -амирин, среди лупенов – метиловый эфир бетулиновой кислоты, лупенон и лупенол, а в верхней части разреза идентифицирован также бетулин.

В составе стероидов озер Тус и Черное присутствуют C_{27} , C_{28} и C_{29} станола, станоны, стеноны и стеролы. На севере оз. Черное их относительное содержание составляет 18 : 28 : 14 : 39, на востоке – 7 : 17 : 26 : 50. В смеси преобладают ситостерол и, в меньшей степени, 5 α -ситостанон. Основным стероидом в верхних 17 см осадочной колонки оз. Тус также является ситостерол. Ниже, в интервале 17–33 см фиксируется повышенная концентрация 5 α -стигмастана. В глубоководных осадках содержание ситостерола и стигмастана снижается и основным представителем стероидов становится α -стигмастанон. Вниз по разрезу снижается содержание структур со спиртовыми группами, и в 1,5–1,9 раза возрастает доля кетозамещенных, хотя преобладание суммы стеролов сохраняется на большинстве участков разреза.

В целом, содержание соединений, составляющих биогенный органический фон осадков, в отложениях пресного озера на порядок больше по сравнению с соленым, и макси-

мально в осадках его северного участка, расположенного в непосредственной близости к поселку. Видимо, антропогенное воздействие способствует развитию отдельных биологических форм на этом участке водоема, а возрастание содержания биомолекул происходит преимущественно за счет дополнительного поступления в осадок фаунистических остатков. Об этом свидетельствует повышенное содержание в составе стероидов производных холестерина. Отношение содержания животных стероидов (C_{27}) к растительным (C_{29}) составляет в осадках ВУ оз. Черное 0,19, на севере – 0,38. В осадках оз. Тус величина этого отношения закономерно меняется по разрезу в пределах 0,04–0,24, составляя в среднем 0,14. Общее пониженное содержание биогенных компонентов в осадках оз. Тус обусловлено его высокой минерализацией и, как следствие, пониженной фитопродуктивностью этого водоема.

Наряду с биомолекулами в осадках оз. Тус присутствуют типично нефтяные компоненты. В верхнем слое осадка обнаруживаются циклогексаны, по всему разрезу найдены свойственные для нефти хейлантаны, гопаны и стераны. В составе стеранов преобладают изомеры стигмастана (C_{29}), а изомеры холестана (C_{27}) и эргостана (C_{28}) присутствуют в низкой концентрации (рис. 3). Хейлантаны – трициклические терпаны – представлены рядом C_{23} – C_{26} . В верхней части осадка присутствуют только гомологи C_{23} и C_{24} , а ниже по разрезу появляются также соединения C_{25} и C_{26} . Общее содержание гопанов, представленных преимущественно гопанами

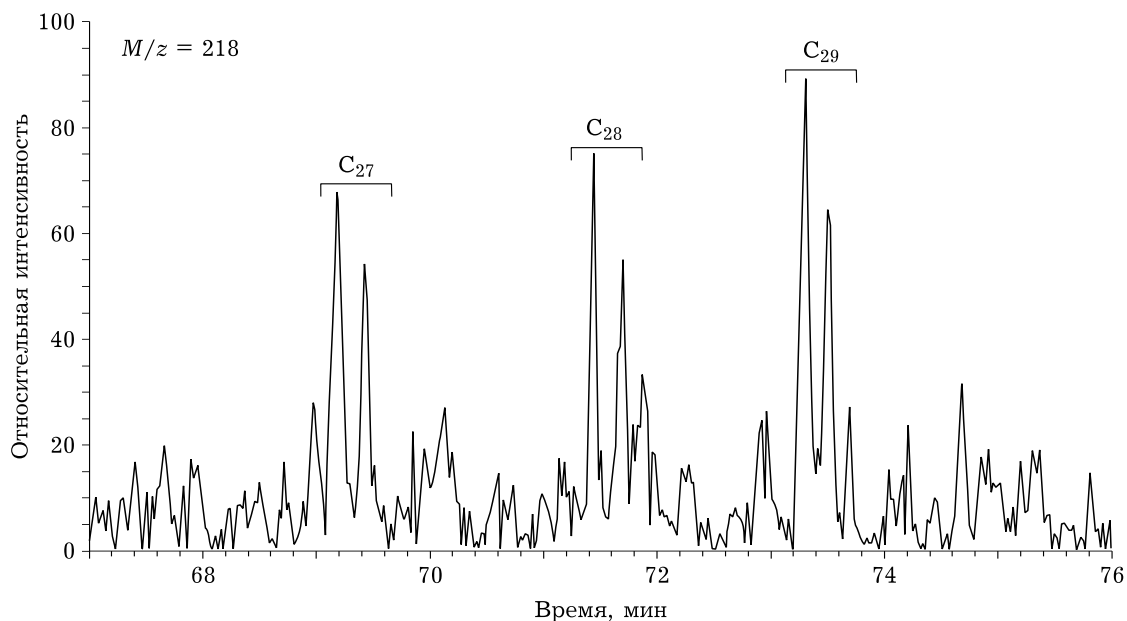


Рис. 3. Масс-фрагментограмма распределения стеранов состава C_{27} – C_{29} (m/z 218) в оз. Черное (СУ): C_{27} – холестаны (20S – 5 α , 14 α , 17 α и 20R – 5 α , 14 β , 17 β); C_{28} – эргостаны (20S – 24-метил-5 α , 14 α , 17 α и 20R – 24-метил-5 α , 14 β , 17 β); C_{29} – стигмастаны (20S – 24-этил-5 α , 14 α , 17 α и 20R – 24-этил-5 α , 14 β , 17 β)

C_{30} (17 α , 21 β и 17 β , 21 α), норгопанамы C_{29} (17 α , 21 β и 17 β , 21 α) и гомогпанамы C_{31} (S и R), вниз по разрезу снижается, затем резко возрастает в нижнем интервале. По всему разрезу доминирует гопан C_{30} (17 α , 21 β). В нижней части разреза увеличивается отношение S/R изомеров гомогпанов (от 0,9–1,2 до 2,0), появляются изомеры трисноргопанов в соотношении Ts/Tm = 1,4. Такой характер распределения нефтяных структур в разрезе осадков оз. Тус может обуславливаться поступлением нефтяных компонентов из современных техногенных источников, поставлявших нефтепродукты в верхние слои осадка, и из нижележащих отложений, содержащих нефтяные флюиды [Серебренникова и др., 2003].

В поверхностных осадках северной части оз. Черное в ощутимых количествах также присутствуют стераны, гопаны и хейлантаны, состав которых типичен для нефтесодержащих систем. В восточной части этого озера стераны не обнаружены, а хейлантаны и гопаны зафиксированы в следовых количествах.

В составе n -алканов, содержание которых в большинстве исследованных осадков превышает концентрацию других групп соеди-

нений, могут присутствовать различия как непосредственно продуцируемые биоорганизмами, так и привнесенные из нефтяных систем [Ficken, 2000; Pearson, 2007]. Для живых организмов и современных осадков характерно преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода над четными, в нефтях и нефтепродуктах молекулярно-массовое распределение (ММР) сглажено [Хант, 1982] и CPI-2 приближается к единице.

В поверхностном слое осадков оз. Тус максимум распределения n -алканов приходится на C_{29} , в низкомолекулярной области преобладают гомологи C_{17} и C_{13} (см. рис. 1, а). Величина CPI-2 близка к единице (см. таблицу). Такой характер ММР n -алканов указывает на вероятное загрязнение осадка высококипящими нефтепродуктами. Ниже по разрезу состав n -алканов резко меняется – доминирует гомолог C_{17} , характерный в основном для некоторых групп бактерий, фито- и зоопланктона. Группа n -алканов C_{21} , C_{23} и C_{25} , которая характеризует вклад макрофитов в исходное органическое вещество, находится в подчиненном количестве и максимально проявляется в пробе, отобранной с глубины 17–33 см. Вклад наземной растительности (C_{27} , C_{29} , C_{31}) в исходное ОВ большей части раз-

реза минимален. Величина СРІ-2 резко возрастает до 2,2 в интервале 17–33 см, затем варьирует в пределах 1,6–1,8 и снижается до 1,4 в самой глубокой точке разреза.

n-Алканы оз. Черное представлены набором преимущественно высокомолекулярных гомологов с нечетным числом атомов углерода в молекуле (см. рис. 2, а). Значения индекса нечетности СРІ-2 в обоих образцах составляют ~2. Характер ММР *n*-алканов (преобладание гомологов C₂₇–C₃₁) указывает на доминирование среди исходных биопродуцентов наземных растений. В осадках восточного участка озера, кроме того, в высоких концентрациях присутствуют также *n*-алканы C₂₃ и C₂₅, характерные для ОВ водных растений. Некоторые различия между осадками северного и восточного участков озера фиксируются также в низкомолекулярной области, в которой на востоке доминирует C₁₆, а на севере распределение *n*-алканов в этой области сглажено (см. рис. 2, а), что может оказаться следствием попадания в осадок легких нефтепродуктов.

Дибензофуран и дибензотиофен, присутствующие в исследованных осадках в малых концентрациях, являются основными представителями фуранов и тиофенов (последние отсутствуют в отложениях оз. Тус). Происхождение этих соединений в осадках пока не ясно. Обычно они характерны для большинства нефтей [Peters et al., 2005], но могут являться и продуктами преобразования тиофеновых и фурановых структур, присутствующих в водных растениях [Серебренникова и др., 2014].

Все исследованные осадки озера Тус и Черное характеризуются наличием би- и триароматических УВ, которые, как и *n*-алканы, могут иметь различное происхождение: они характерны и для современных осадков, и для нефтяных систем [Malawska et al., 2006; Kate et al., 2011]. Суммарная концентрация этих аренов в осадках северной части оз. Черное на порядок выше, чем на его восточном участке и в осадках оз. Тус. Среди бициклических аренов всех исследованных осадков идентифицированы нафталин, его метил-, диметил-, триметилзамещенные гомологи, бифенил и его метил-, диметилзамещенные гомологи с преобладанием триметилнафталинов. В составе трициклических аренов при-

сутствуют незамещенные фенантрен, флуорен и их метилзамещенные гомологи с доминированием фенантрена в оз. Тус и триметилфенантронов – в осадках оз. Черное.

Кроме би- и трициклических структур в составе аренов исследованных озер обнаружены тетра- и пентациклические ароматические УВ (пирогенные ПАУ), наличие которых обычно связывают с переносимыми ветром продуктами горения угля [Ильницкий и др., 1993]. Тетрациклические арены характеризуются наличием незамещенных пирена и флуорантена, а в осадках северного участка оз. Черное присутствуют также хризен и его изомеры. Пентациклические арены обнаружены только в осадках северного участка оз. Черное и представлены бензфлуорантемом и бензпиренами. Содержание этих пирогенных ПАУ в осадках большей части разреза оз. Тус и ВУ оз. Черное невелико (0,001–0,002 мкг/г), несколько возрастает (до 0,005 мкг/г) в верхней части осадочной колонки оз. Тус и существенно выше (0,079 мкг/г) в осадках СУ оз. Черное.

Среди ароматических соединений в осадках исследованных озер, наряду с ПАУ, обнаружены изоалкилбензолы, так называемые “линейные” алкилбензолы, которые относят к продуктам деградации поверхностно-активных моющих веществ [Zeng et al., 1998; Ober-teganhouser, Pontolillo, 2008]. Содержание изоалкилбензолов в осадках восточного и северного участков оз. Черное различается незначительно (0,07 и 0,09 мкг/г соответственно), при этом их концентрация несколько выше, чем в осадках оз. Тус, в которых она не зависит от глубины и лежит в интервале 0,02–0,05 мкг/г.

Относительное содержание органических соединений различного происхождения в ДО озера Тус и Черное представлено на рис. 4. Неопределенность при отнесении *n*-алканов, составляющих 34–74 % от общей суммы идентифицированных соединений, к биогенным и нефтяным, не позволяет количественно оценить вклад в осадок нефтяного загрязнения. Тем не менее, основываясь на содержании в осадках типично нефтяных компонентов, видно, что загрязнение ими ДО минимально на восточном участке оз. Черное (менее 0,1 отн. %), удаленном от объектов возможного техногенного воздействия. Наи-

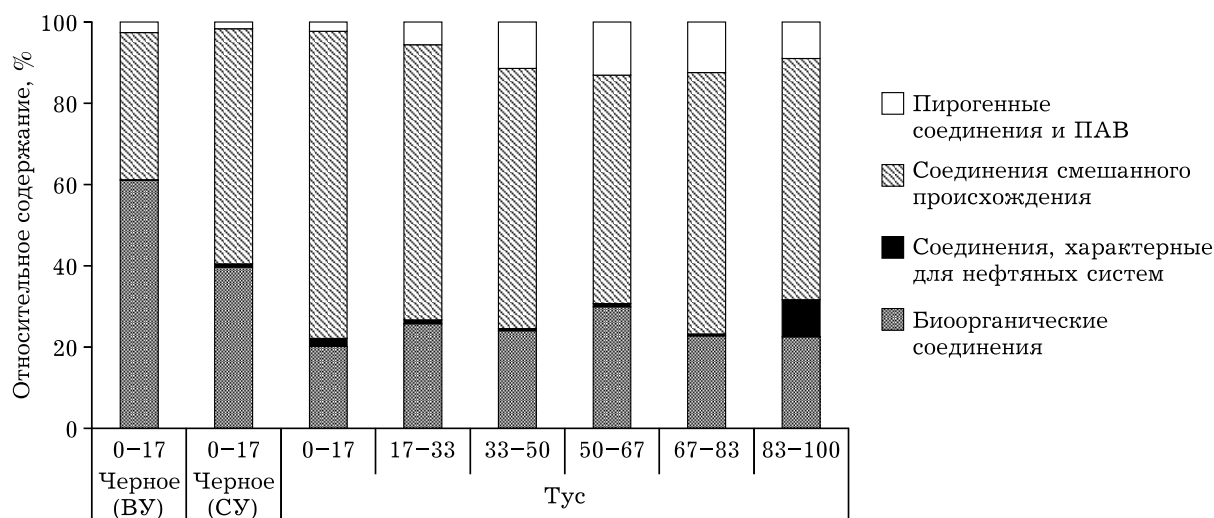


Рис. 4. Распределение органических соединений различного происхождения в ДО озер Тус и Черное

более высокая доля этих соединений наблюдается в верхней части разреза (1,9 отн. %) и нижнем горизонте (9,2 отн. %) оз. Тус. При этом состав нефтяных компонентов на этих участках разреза существенно различается. В поверхностном слое осадка доминируют циклогексаны, в нижнем горизонте, как и в нефти из базальтов нижнего девона [Серебренникова и др., 2003], – гопаны. В остальных исследованных осадках содержание типично нефтяных соединений с незначительным преобладанием той или иной группы составляет 0,5–0,9 отн. %.

Доля пирогенных ПАУ в составе идентифицированных соединений осадков оз. Черное составляет 0,04 и 0,78 отн. % для ВУ и СУ, соответственно, в осадках оз. Тус варьирует от 0,24 до 0,53 отн. %. Зависимость между относительным содержанием продуктов деградации ПАВ и общим количеством органических соединений в осадках имеет вид степенной функции, при этом доля изоалкилбензолов снижается с 12,7 до 0,9 отн. % с увеличением суммарного содержания идентифицированных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что формирование состава ОВ донных отложений озер Тус и Черное происходило под влиянием как биогенных, так и антропогенных факторов.

В составе биогенных соединений осадков обоих озер жирные кислоты и их эфиры, *n*-алкан-2-оны и трифенилфосфаты имеют схожее распределение. Осадки пресного оз. Черное отличаются повышенным суммарным содержанием биогенных соединений, наличием всех разновидностей токоферолов, более широким набором дитерпеноидов и стероидов. В осадках соленого оз. Тус среди тритерпеноидов, наряду с производными пергидропицена, обнаруженными в осадках оз. Черное, присутствуют соединения ряда лупена – луп-20(29)-ен-3-он, бетулин и метиловый эфир бетулиновой кислоты.

Среди соединений, характерных только для нефтяных систем, в осадках двух озер обнаружены хейлантаны, гопаны и стераны, в верхнем горизонте отложений оз. Тус присутствуют также циклогексаны. Максимальные концентрации этих соединений отмечены в верхней и нижней частях разреза осадков оз. Тус, а в восточной части оз. Черного они зафиксированы в следовых количествах.

В большинстве образцов озерных отложений преобладают соединения смешанного происхождения – преимущественно *n*-алканы, а также би- и триароматические структуры, присутствующие в существенно меньших концентрациях. Анализ индивидуального состава *n*-алканов показал, что техногенное загрязнение вносит значительный вклад в их состав только в поверхностном слое

осадков оз. Тус, а источником *n*-алканов остальных осадков могут являться преимущественно биопродуценты.

В составе аренов обнаружены пирогенные тетра- и пентациклические ароматические УВ (хризен и его изомеры, бензфлуорантен и бензпирены) и изоалкилбензолы – продукты деградации поверхностно-активных веществ. Содержание этих аренов максимально в осадках северной оконечности оз. Черное. Близость населенного пункта, наличие продуктов жизнедеятельности человека приводит к возрастанию биопродуктивности на прилегающем участке водоема, увеличению содержания в осадках всех идентифицированных групп соединений, изменению соотношения биомолекул стероидного строения вследствие повышенного вклада в биомассу животных форм, содержащих холестерол и его производные.

ЛИТЕРАТУРА

- Гладышев М. И., Анищенко О. В., Сущик Н. Н., Калачева Г. С., Грибовская И. В., Агеев А. В. Влияние антропогенного загрязнения на содержание незаменимых полиненасыщенных жирных кислот в звеньях трофической цепи речной // Сиб. экол. журн. 2012. № 4. С. 511–521 [Gladyshev M. I., Anishchenko O. V., Sushchik N. N., Kalacheva G. S., Gribovskaya I. V., Ageev A. V. Influence of anthropogenic pollution of content of essential polyunsaturated fatty acids in links of food chain of river ecosystem // Contemporary Problems of Ecology. 2012. Vol. 5, N 4. P. 376–385].
- Двуреченская С. Я. Анализ роли различных источников поступления химических веществ в воды Новосибирского водохранилища // Там же. С. 473–478 [Dvurechenskaya S. Y. Analysis of consequences of contribution from major sources of chemical matter in water of Novosibirsk reservoir // Ibid. P. 347–351].
- Журавель Е. В., Черняев А. П., Соколова Л. И., Чудовская Е. М., Прошина М. А. Углеводороды и полихлорированные бифенилы в донных осадках зал. Находка (зал. Петра Великого, Японское море): оценка уровня загрязнения и потенциальной токсичности // Сиб. экол. журн. 2015. № 6. С. 931–940.
- Ильницкий А. П., Королев А. А., Худoley В. В. Канцерогенные вещества в водной среде. М.: Наука, 1993. 220 с.
- Немировская И. А., Бреховских В. Ф., Казмирук В. Д. Алифатические и полиароматические углеводороды в донных осадках устьевого взморья р. Волги // Водн. ресурсы. 2006. Т. 33, № 3. С. 300–310.
- Природные воды Ширинского района республики Хакасия / под ред. В. П. Парначева. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. 183 с.
- Серебренникова О. В., Васильев Б. Д., Туров Ю. П., Филиппова Т. Ю. Нафтиды в базальтах нижнего девона Северо-Минусинской впадины // ДАН. 2003. Т. 390, № 4. С. 525–527.
- Серебренникова О. В., Стрельникова Е. Б., Гулая Е. В., Кадычагов П. Б., Прейс Ю. И., Дучко М. А. Особенности химического состава растений пресноводного карбонатного озера подтайги Западной Сибири // Химия растительного сырья. 2014. № 3. С. 139–144.
- Серебренникова О. В., Стрельникова Е. Б., Дучко М. А., Кадычагов П. Б., Русских И. В. Химический состав органического вещества донных отложений пресных и соленых озер юга Сибири // Водн. ресурсы. 2015. Т. 42, № 6. С. 623–634 [Serebrennikova O. V., Strel'nikova E. B., Duchko M. A., Kadychagov P. B., Russkikh I. V. Organic matter chemistry in bottom sediments of freshwater and salt lakes in Southern Siberia water resources // Water Res. 2015. Vol. 42, N 6. P. 798–809].
- Стрельникова Е. Б., Серебренникова О. В., Прейс Ю. И. Кислородсодержащие органические соединения битуминозных компонентов верховых торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. 2014. № 2. С. 12–18 [Strel'nikova E. B., Serebrennikova O. V., Preys Yu. I. Oxygen-containing organic compounds of the bituminous components of high-moor peat from the south of Western Siberia // Solid Fuel Chem. 2014. Vol. 48, N 2. P. 85–91].
- Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа / пер. с англ.; под ред. Н. Б. Вассоевича, А. Я. Архипова. М.: Мир, 1982. 704 с.
- Cranwell P. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particles // Progress in Lipid Res. 1982. Vol. 21. P. 271–308.
- Cranwell P. A., Eglinton G., Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments – II // Organic Geochem. 1987. Vol. 11. P. 513–527.
- Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Ibid. 2000. Vol. 31. P. 745–749.
- Harris K. A., Yunker M. B., Dangerfield N., Ross P. S. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters // Environ. Pollution. 2011. Vol. 159. P. 2665–2674.
- Niggemann J., Schubert C. J. Fatty acid biogeochemistry of sediments from the Chilean coastal upwelling region: sources and diagenetic changes // Organic Geochem. 2006. Vol. 37. P. 626–647.
- Malawska M., Ekonomiuk A., Wilkomirski B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in peat cores from southern Poland: distribution in stratigraphic profiles as an indicator of PAH sources // Mires and Peat. 2006. Vol. 1. P. 1–14.
- Muri G., Wakeham S. G. Organic matter and lipids in sediments of Lake Bled (NW Slovenia): source and effect of anoxic and oxic depositional regimes // Organic Geochem. 2006. Vol. 37. P. 1664–1679.
- Oberteganhouser R. P., Pontolillo J. Susceptibility of Synthetic Long-Chain Alkylbenzenes to Degradation in Reducing Marine Sediments // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. P. 6361–6368.

- Pearson E. J., Farrimond P., Juggins S. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors // *Organic Geochem.* 2007. Vol. 38. P. 1169–1195.
- Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.* Cambridge University Press, 2005. Vol. 2. P. 1155.
- Stefanova M., Disnar J. R. Composition and early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments // *Organic Geochem.* 2000. Vol. 31. P. 41–55.
- Wakeham S. G., Amann R., Freeman K. H., Hopmans E. C., Jorgensen B. B., Putnam I. F., Schouten S., Sinninghe Damste J. S., Talbot H. M., Wobken D. Microbial ecology of the stratified water column of the Black Sea as revealed by a comprehensive biomarker study // *Ibid.* 2007. Vol. 38. P. 2070–2097.
- Zeng E. Y., Cheng D., Khan A. R., Vista C. L. Validity of using linear alkylbenzenes as markers of sewage contamination with interference from tetrapropylene-based alkylbenzenes // *Environ. Toxicol. Chem.* 1998. Vol. 17. P. 394–397.

Bioorganic Components and Compounds of an Oil Series in the Sediments of Lakes Tus and Black (Khakasiya)

I. V. RUSSKIKH¹, E. B. STRELNIKOVA¹, O. V. SEREBRENNIKOVA^{1,2}, E. A. ELCHANINOVA^{1,2}

¹ *Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS
634055, Tomsk, Akademichesky ave., 4
E-mail: rus@ipc.tsc.ru*

² *Tomsk Polytechnic University
634050, Tomsk, Lenin ave., 30*

The distribution of bioorganic components and compounds of anthropogenic and mixed origin in the sediments of freshwater lake Black and salt one Tus (Khakasiya) was studied by the method of gas chromatography-mass spectrometry. The contribution of major sources of organic matter to the bottom sediments was evaluated. It was found that the formation of the composition of the bottom sediments was mainly due to compounds of biogenic and mixed origin. The sites with high concentration of contaminants: pyrogenic and oil hydrocarbons and izarilbenzols – possible products of surfactants degradation were revealed.

Key words: bottom sediments of lakes, hydrocarbons, steroids, terpenoids, acyclic oxygen-containing compounds, oil.